

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-16409

(43)公開日 平成10年(1998)1月20日

(51)Int.Cl.⁸

B 4 1 M 5/36

識別記号

庁内整理番号

F I

B 4 1 M 5/26

技術表示箇所

1 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 14 頁)

(21)出願番号

特願平8-169813

(22)出願日

平成8年(1996)6月28日

(71)出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72)発明者

筒井 恭治

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者

島田 勝

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者

丸山 勝次

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(74)代理人

弁理士 小松 秀岳 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 可逆性感熱記録媒体

(57)【要約】

【課題】 高速な記録消去が可能になる広い透明化湿度範囲をもち、画像安定性の高い可逆性感熱記録媒体を提供する。

【解決手段】 高分子マトリックスと、それに分散された有機低分子化合物とを主成分とし、加熱温度により透明状態と不透明状態との間を可逆的に変化する可逆性感熱記録媒体において、有機低分子化合物として下記一般式 (I) ~ (IV) で示される化合物を含有することを特徴とする可逆性感熱記録媒体。

【化1】

A-NHCONH-R

(I)

【化2】

A-NHCO-R

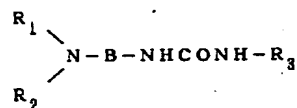
(II)

【化3】

A-CONH-R

(III)

【化4】



(IV)

(式中、R及びR₃は炭素数10以上の脂肪族炭化水素基を表わす。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子マトリックスと、それに分散された有機低分子化合物とを主成分とし、加熱温度により透明状態と不透明状態との間を可逆的に変化する可逆性感熱記録媒体において、有機低分子化合物として下記一般式(I)で示される化合物を含有することを特徴とする可逆性感熱記録媒体。

【化1】

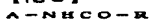


(I)

(式中、Aは置換されていてもよい芳香環を表し、Rは炭素数10以上の脂肪族炭化水素基を表す。)

【請求項2】 高分子マトリックスと、それに分散された有機低分子化合物とを主成分とし、加熱温度により透明状態と不透明状態との間を可逆的に変化する可逆性感熱記録媒体において、有機低分子化合物として下記一般式(II)で示される化合物を含有することを特徴とする可逆性感熱記録媒体。

【化2】



(II)

(式中、Aは置換基を有する芳香環を表し、Rは炭素数10以上の脂肪族炭化水素基を表す。)

【請求項3】 高分子マトリックスと、それに分散された有機低分子化合物とを主成分とし、加熱温度により透明状態と不透明状態との間を可逆的に変化する可逆性感熱記録媒体において、有機低分子化合物として下記一般式(III)で示される化合物を含有することを特徴とする可逆性感熱記録媒体。

【化3】

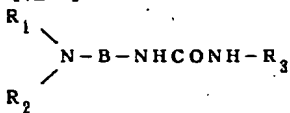


(III)

(式中、Aは置換されていてもよい芳香環を表し、Rは炭素数10以上の脂肪族炭化水素基を表す。)

【請求項4】 高分子マトリックスと、それに分散された有機低分子化合物とを主成分とし、加熱温度により透明状態と不透明状態との間を可逆的に変化する可逆性感熱記録媒体において、有機低分子化合物として下記一般式(IV)で示される化合物を含有することを特徴とする可逆性感熱記録媒体。

【化4】



(IV)

(式中、Bは炭素数1から12の2価の脂肪族炭化水素基を表し、R₁およびR₂は炭素数1～12の脂肪族炭化水素基を表し、R₁とR₂は共同して環を形成していてもよい。R₃は炭素数10以上の脂肪族炭化水素基を表す。)

【請求項5】 高分子マトリックスと、それに分散された有機低分子化合物とを主成分とし、加熱温度により透明状態と不透明状態との間を可逆的に変化する可逆性感

熱記録媒体において、有機低分子化合物としてそれぞれ一般式(I)、(II)、(III)および(IV)で表される化合物と、これと融点の異なる有機低分子化合物を含有することを特徴とする可逆性感熱記録媒体。

【請求項6】 高分子マトリックスとそれに分散された有機低分子化合物とを主成分とし、加熱温度により透明状態と不透明状態の間を可逆的に変化する可逆性感熱記録媒体において有機低分子化合物として上記一般式

(I)、(II)、(III)および(IV)で表される化合物のうち、融点の異なるもの2種以上を混合して用いることを特徴とする可逆性感熱記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、可視画像を繰り返し表示・消去することができる可逆性感熱記録媒体に関し、詳しくは印加する熱の制御により光透過性および光散乱性が可逆的に変化する感熱記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、高分子マトリックス中に分散された有機低分子化合物結晶粒子の融解・凝固挙動を利用し、加熱条件によって光透過性および光散乱性が変化することを利用する可逆性記録媒体が知られている。この可逆性記録媒体は一時的な熱印加による有機化合物結晶粒子の熔融の程度を制御することによって、透明な状態と不透明な状態を形成できる。一般的に有機低分子化合物結晶粒子の融点および結晶化温度と高分子マトリックスのガラス転移温度とによって決定される透明化温度域に加熱されることによって透明化され、それ以上の温度域に加熱されることによって不透明化される。ここで不透明状態とは光が散乱された状態であり、外見上は白濁した状態である。この二つの温度域に繰り返して加熱することによって画像の形成と消去が可能になる。

【0003】このような可逆性感熱記録媒体には特開昭54-119377号公報、特開昭55-154198号公報に示されているように、マトリックスの高分子と低分子化合物の組合せにより、きわめて多様な記録媒体を形成できる。たとえば、低分子化合物としては、脂肪族、芳香族のアルコール、カルボン酸、エステル、アミン、アミド、およびこれらのハロゲン化物、硫化物などが提案され、マトリックス高分子としては、ポリエステル、ポリアミド、ポリアクリル酸、ポリスチレン、シリコーン樹脂、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリルロニトリルなどの一般的な高分子が提案されている。

【0004】しかし、これらの従来の記録媒体は、透明化温度域が非常に狭く、透明化時の温度制御が困難であり、実用上必要な透明度が得られないという問題があった。この問題を解決するため、融点の異なる二種以上の低分子化合物を混合して用いることによって透明化温度域を拡大する方法が提案されたが、まだ高速な記録消去

のためには十分とはいえない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従来の記録媒体がもつ、透明化温度域の制御という問題点を解決し、とくに高速な記録消去が可能になる広い透明化温度範囲をもち、画像安定性の高い可逆性感熱記録媒体を提供することが本発明の課題である。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討した結果、加熱温度により透明状態と不透明状態との間を可逆的に変化する可逆性感熱記録媒体において、高分子マトリックス中に分散させる有機低分子化合物として分子構造中に水素結合性の強い会合性基をもつ特定の化合物を用いることにより透明化温度の制御が容易になることを見出し、本発明に至った。

【0007】即ち、本発明は以下の(1)～(6)である。

【0008】(1) 高分子マトリックスと、それに分散された有機低分子化合物とを主成分とし、加熱温度により透明状態と不透明状態との間を可逆的に変化する可逆性感熱記録媒体において、有機低分子化合物として下記一般式(I)で示される化合物を含有することを特徴とする可逆性感熱記録媒体。

【0009】

【化5】



(I)

【0010】(式中、Aは置換されていてもよい芳香環を表し、Rは炭素数10以上の脂肪族炭化水素基を表す。)

(2) 高分子マトリックスと、それに分散された有機低分子化合物とを主成分とし、加熱温度により透明状態と不透明状態との間を可逆的に変化する可逆性感熱記録媒体において、有機低分子化合物として下記一般式(II)で示される化合物を含有することを特徴とする可逆性感熱記録媒体。

【0011】

【化6】



(II)

【0012】(式中、Aは置換基を有する芳香環を表し、Rは炭素数10以上の脂肪族炭化水素基を表す。)

(3) 高分子マトリックスと、それに分散された有機低分子化合物とを主成分とし、加熱温度により透明状態と不透明状態との間を可逆的に変化する可逆性感熱記録媒体において、有機低分子化合物として下記一般式(III)で示される化合物を含有することを特徴とする可逆性感熱記録媒体。

【0013】

【化7】



(III)

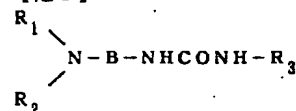
【0014】(式中、Aは置換されていてもよい芳香環

を表し、Rは炭素数10以上の脂肪族炭化水素基を表す。)

(4) 高分子マトリックスと、それに分散された有機低分子化合物とを主成分とし、加熱温度により透明状態と不透明状態との間を可逆的に変化する可逆性感熱記録媒体において、有機低分子化合物として下記一般式(IV)で示される化合物を含有することを特徴とする可逆性感熱記録媒体。

【0015】

【化8】



(IV)

【0016】(式中、Bは炭素数1から12の2価の脂肪族炭化水素基を表し、R₁およびR₂は炭素数1～12の脂肪族炭化水素基を表し、R₁とR₂は共同して環を形成していてもよい。R₃は炭素数10以上の脂肪族炭化水素基を表す。)

(5) 高分子マトリックスと、それに分散された有機低分子化合物とを主成分とし、加熱温度により透明状態と不透明状態との間を可逆的に変化する可逆性感熱記録媒体において、有機低分子化合物としてそれぞれ一般式(I)、(II)、(III)および(IV)で表される化合物と、これと融点の異なる有機低分子化合物を含有することを特徴とする可逆性感熱記録媒体。

【0017】(6) 高分子マトリックスとそれに分散された有機低分子化合物とを主成分とし、加熱温度により透明状態と不透明状態の間を可逆的に変化する可逆性感熱記録媒体において有機低分子化合物として上記一般式(I)、(II)、(III)および(IV)で表される化合物のうち、融点の異なるもの2種以上を混合して用いることを特徴とする可逆性感熱記録媒体。

【0018】感熱記録媒体において広い透明化温度域をもたせるためには、比較的低融点の低分子化合物と高融点の低分子化合物を混合して用いる必要がある。低融点の低分子化合物には一般的に長鎖脂肪酸やそのエステルが用いられているが、これらは長鎖によって融点が変わるので、必要な融点の材料の選択は比較的容易である。

一方、高融点の低分子化合物には一般的に二塩基酸が用いられることが多いが、これは融点の選択の幅がせまい。記録媒体の用途に合わせた透明化温度の制御を容易に行えるようにするには、使用し得る高融点の化合物の幅を広げる必要がある。また、二種類の低分子化合物の混合した結晶粒子がマトリックス中に形成されるためには、同種の分子で低融点から高融点まで幅の広い化合物が得られることが好ましいと考えられる。本発明は、このような観点から種々の材料を検討することによって完成されたものである。

【0019】図1は、本発明の可逆性感熱記録媒体の断

面を模式的に示したものである。記録層は、高分子マトリックス中に有機低分子化合物の粒子が分散された構造をもつ。マトリックスの高分子としては、透明で機械的に強く製膜性のよい樹脂を用いる。具体例としては、たとえばポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-マレイン酸共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体、塩化ビニル-アクリル酸エステル共重合体などの塩化ビニル共重合体、塩化ビニリデン、ポリアステル、ポリアミド、ポリスチレン、ポリアクリレート、ポリメタクリレートなどのアクリル樹脂、シリコン樹脂などがあげられる。これらは単独あるいは2種以上混合して使用される。

【0020】これらの高分子マトリックス中に分散させる有機低分子化合物として、本発明においては上記の一般式(I)、(II)、(III)および(IV)で表される化合物を用いる。

【0021】一般式(I)、(II)および(III)におけるAの置換基としては、たとえばアルキル基、アルコキシ基、水酸基、カルボキシ基、カルボキシメチレン基、ハロゲン原子などが挙げられる。

【0022】一般式(I)で表される化合物の具体例としては、たとえば以下の化合物があげられる。

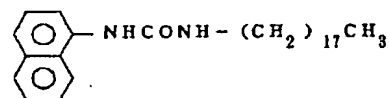
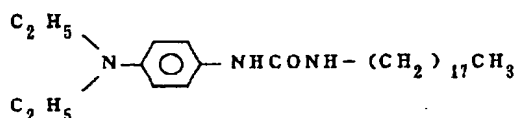
【0023】

【化9】



【0024】

【化10】



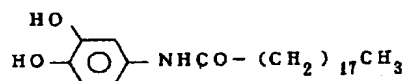
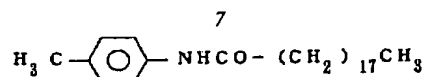
【0025】一般式(II)で表される化合物の具体例としては、たとえば以下の化合物があげられる。

【0026】

【化11】

(5)

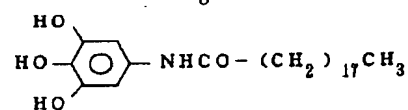
特開平 10-16409



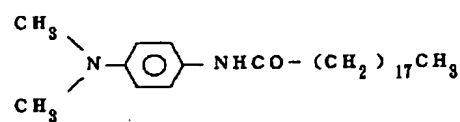
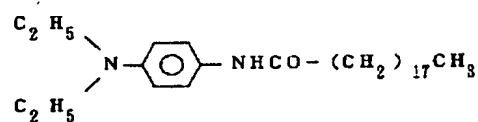
【0027】

【化12】

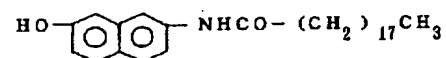
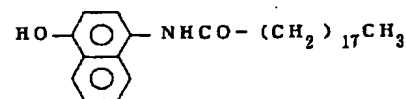
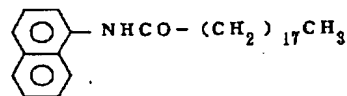
8



10



20



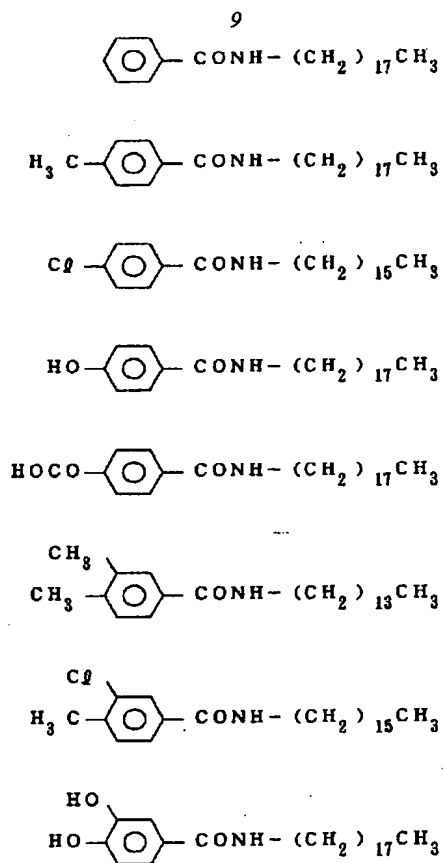
30 【0028】一般式 (III) で表される化合物の具体例としては、たとえば以下の化合物があげられる。

【0029】

【化13】

(6)

特開平 10-16409

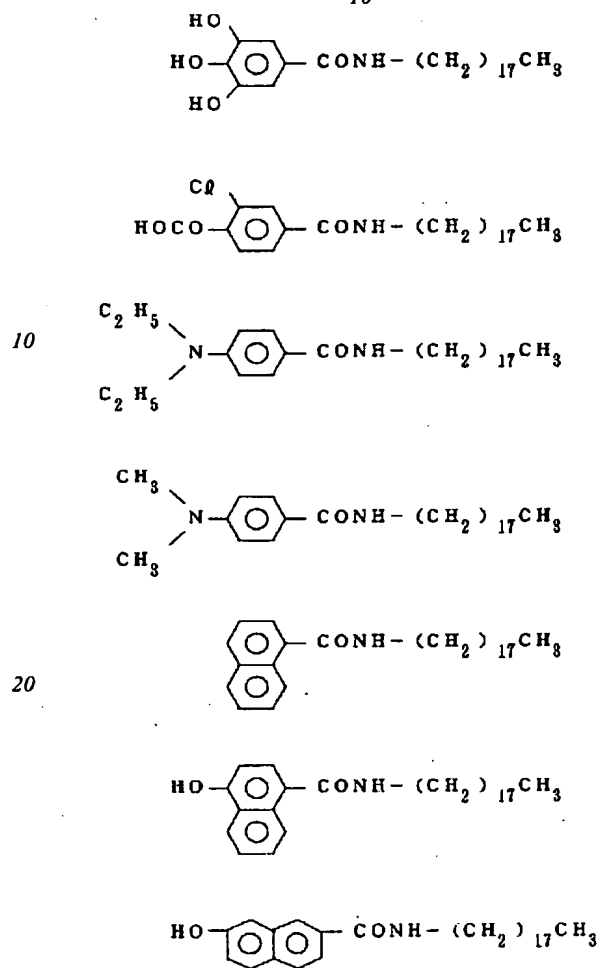


【0030】

【化14】

(6)

10

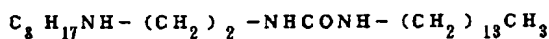
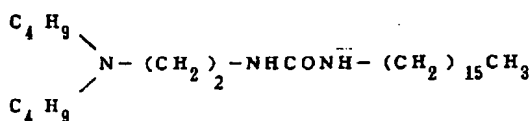
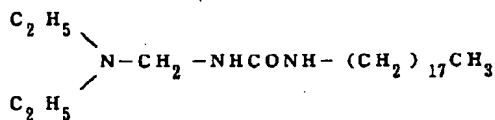
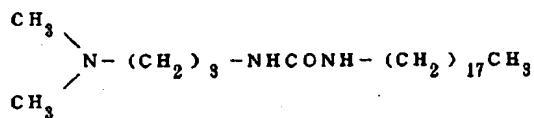
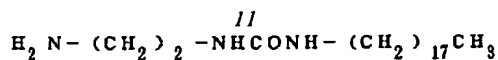


30

【0031】一般式 (IV) で表される化合物の具体例としては、たとえば以下の化合物があげられる。

【0032】

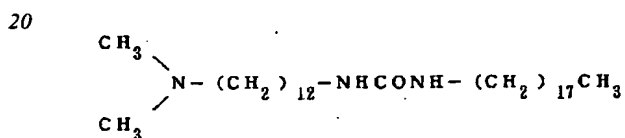
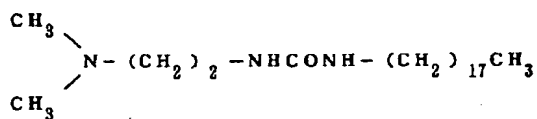
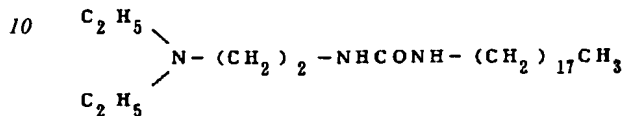
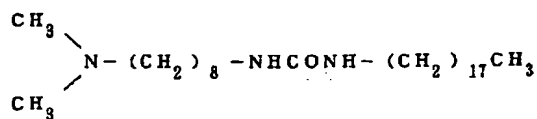
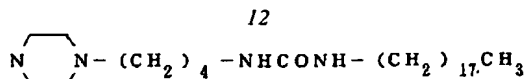
【化15】



【0033】
【化16】

(7)

特開平10-16409



【0034】本発明の記録媒体においては透明化温度範囲を拡大するために、上記一般式 (I)、(II)、(III) および (IV) で表される化合物とともに融点の異なる他の有機低分子化合物を用いることが好ましい。このような化合物としては、一般に融点30~200℃好ましくは50~150℃程度のものが使用される。このような有機低分子物質としてはアルコール；アルカンジオール；ハロゲンアルコールまたはハロゲンアルカンジオール；アルキルアミン；アルカン；アルケン；アルキン；ハロゲンアルカン；ハロゲンアルケン；ハロゲンアルキン；トクロアルカン；シクロアルケン；シクロアルキン；飽和または不飽和モノまたはジカルボン酸又はこれらのエステル、アミド又はアンモニウム塩；飽和または不飽和ハロゲン脂肪酸またはこれらのエステル、アミド又はアンモニウム塩；アリルカルボン酸またはそれらのエステル、アミド又はアンモニウム塩；ハロゲンアリルカルボン酸またはそれらのエステル、アミド又はアンモニウム塩；チオアルコール；チオカルボン酸又はそれらのエステル、アミンまたはアンモニウム塩；チオアルコールのカルボン酸エステル等が挙げられる。これらは単独で又は2種以上混合して使用される。これらの化合物の炭素数は10~60、好ましくは10~38、特に10~30が好ましい。エステル中のアルコール基部分は飽和していてもよく、飽和していなくてもよく、またハロゲン置換されていてもよい。いずれにしても有機低分子物質は分子中に酸素、窒素、硫黄及びハロゲンの

13

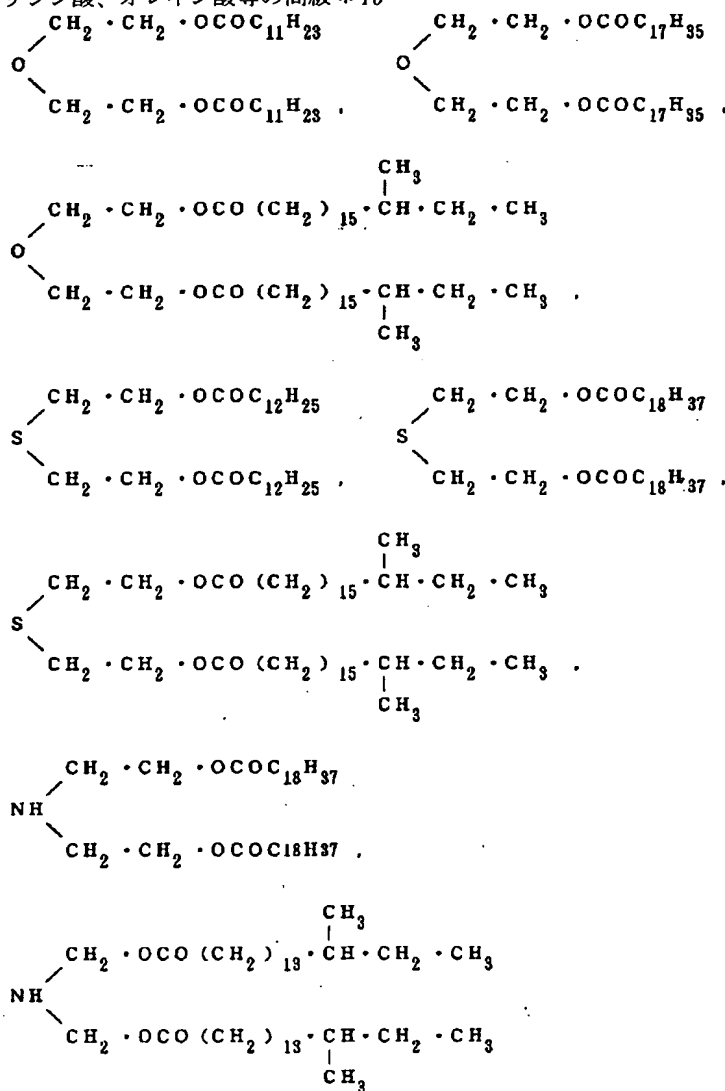
少くとも1種、例えば-OH、-COOH、-CONH、-COOR、-NH、-NH₂、-S-、-S-S-、-O-、ハロゲン等を含む化合物であることが好ましい。

【0035】更に具体的には、これら化合物としてはラウリン酸、ドデカン酸、ミリスチン酸、ペンタデカン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、ノナデカン酸、アラギン酸、ヘンイコサン酸、トリコサン酸、リグノセリン酸、ペンタコサン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、オレイン酸等の高級*

*脂肪酸；ステアリン酸メチル、ステアリン酸テトラデシル、ステアリン酸オクタデシル、ラウリン酸オクタデシル、パルミチン酸テトラデシル、ベヘン酸ドデシル等の高級脂肪酸のエステル；C₁₆H₃₃-O-C₁₆H₃₃、C₁₆H₃₃-S-C₁₆H₃₃、C₁₈H₃₇-S-C₁₈H₃₇、C₁₂H₂₅-S-C₁₂H₁₅、C₁₉H₃₉-S-C₁₉H₃₉、C₁₂H₂₅-S-S-C₁₂H₂₅、

【0036】

【化17】



【0037】等のエーテル又はチオエーテル等がある。中でも本発明では高級脂肪酸、特にパルミチン酸、ペンタデカン酸、ノナデカン酸、アラギン酸、ヘンイコサン酸、トリコサン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸等の炭素数16以上の高級脂肪酸が好ましく、炭素数16～24の高級脂肪酸が更に好ましい。

【0038】また、この他の低分子化合物としては、脂

肪族飽和ジカルボン酸、高級アルキル基を有するケトン、該ケトンから誘導されるセミカルバゾン、α-ホスホノ脂肪酸などが挙げられ、下記のものが好ましいが、これらに限定されるものではない。これらは、一種または二種以上選択して用いられる。

【0039】これら融点100℃以上の有機低分子物質の具体例を以下に示す。脂肪族ジカルボン酸の、例えば

融点100~135℃程度の具体例としては、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、テトラデカン二酸、ペンタデカン二酸、ヘキサデカン二酸、ヘプタデカン二酸、オクタデカン二酸、ノナデカン二酸、エイコサン二酸、ヘンエイコサン二酸、ドコサン二酸等が挙げられる。

【0040】ケトン基と高級アルキル基を必須の構成基として含み、その他無置換または置換基を有する芳香環あるいは被素環を含むこともできる。前記ケトンの全炭素数は16個以上が好ましく、更に好ましくは21個以上である。又、本発明に用いるセミカルバゾン10は、上記ケトンから誘導されたものである。本発明において使用するケトン、セミカルバゾンとしては、例えば2-ヘキサデカノン、9-ヘプタデカノン、3-オクタデカノン、2-ノナデカノン、7-アイコサノン、2-ヘンエイコサノン、11-ヘンエイコサノン、12-トリコサノン、9-ペンタコサノン、9-ヘキサコサノン、14-ヘプタコサノン、10-ノナコサノン、16-ヘントリアコンタノン、18-ペンタトリアコンタノン、22-トリテトラコンタノン、デカノフェノン、トリデカノフェノン、テトラデカノフェノン、ヘキサデカノフェノン、オクタデカノフェノン、ドコサノフェノン、ドコサノナフトフェノン、2-ペンタデカノンセミカルバゾン、2-オクタデカノンセミカルバゾン、3-アイコサノンセミカルバゾン、2-ヘンエイコサノンセミカルバゾン、9-ペンタコサノンセミカルバゾン、10-ノナコサノンセミカルバゾン、デカノフェノンセミカルバゾン、オクタデカノフェノンセミカルバゾン、ドコサノナフトフェノンセミカルバゾン、などが挙げられる。

【0041】 α -ホスホノ脂肪酸は例えばE. V. Kaurer等、J. Ak. Oil Cherkists Soc, 41, 205 (1964)の方法に従って脂肪酸をHell-Volhard-Zelinskii反応によって臭素化して α -臭素化酸臭化物とし、次いでエタノールを加え α -ブロモ脂肪酸エステルを得、さらにトリエチルホスファイトと加熱反応して α -ホスホノ脂肪酸エステルとし、濃塩酸による加水分解を行なって生成物をトルエンから再結晶することにより得ることができる。本発明で用いるホスホノ脂肪酸の具体例としては、 α -ホスホノペラルゴン酸、 α -ホスホノカプリル酸、 α -ホスホノラウリル酸、 α -ホスホノミリスチル酸、 α -ホスホノパルミチン酸、 α -ホスホノステアリン酸、などがあげられる。なお、 α -ホスホノペラルゴン酸以外は2つのmp (融点) をもっている。

【0042】融点の異なる低分子化合物を混合して透明化温度を拡大・制御し、必要な特性をもつ記録媒体を得るには、分子内に同種の構造を持ち融点の異なる化合物を用いることがさらに好ましい。これによって透明化温

度範囲がほぼ二つの化合物の融点の間に広がり、混合による作用がさらに効果的に現われる。一般式(I)、

(II)、(III)および(IV)で表される化合物は、分子内に -NHCONH- 、 -NHCO- 、 -CONH- など会合性の強い基をもち、これらの分子同士の混合は透明化温度範囲の制御に対しとくに好ましい効果を示す。

【0043】本発明において二種類の低分子化合物を混合するとき、その混合比は重量で95:5から5:95が好ましく、90:10から10:90がさらに好ましく、80:20から20:80がとくに好ましい。この範囲であるとき、混合による透明化温度範囲の拡大の効果が最も強く現われる。

【0044】本発明の可逆性感熱記録媒体を作成するためには、たとえば(1)マトリックス高分子と一般式

(I)、(II)、(III)および(IV)で表される低分子化合物、および必要に応じその他の有機低分子化合物を適当な有機溶剤に溶解した溶液、または(2)マトリックス高分子の溶液に上記と同様の有機低分子化合物を微粒子状に分散した液を、高分子フィルム、ガラス板、金属板などの指示退場に塗布、乾燥して記録層を形成する。いずれにしても記録層が、本発明およびその他の有機低分子化合物を混合して含む粒子を高分子マトリックス中に分散した構造をとればよい。ここで用いる有機溶剤は、たとえばテトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、クロロホルム、エタノール、トルエンなどがある。

【0045】記録層の厚みは1~30 μm が好ましく、2~20 μm がさらに好ましい。記録層が厚すぎると層内での熱の分布が発生し均一に透明化することが困難となる。また、記録層が薄すぎると白濁度が低下しコントラストが低くなる。更に、記録層中の有機低分子物質の量を増加させると白濁度を増すことができる。

【0046】また、本発明の記録層上に、サーマルヘッド等の書き込み法による加熱手段の熱と圧力で表面が変形して透明部の透明度が低下するのを防ぐため、保護層を設けても良い。記録層上に積層する保護層(厚さ0.1~10 μm)の材料としてはシリコン系ゴム、シリコン樹脂(特開昭63-221087号公報)、ポリシロキサングラフトポリマー(特開昭63-317385号)や紫外線硬化樹脂又は電子線硬化樹脂(特開平2-566号)等が挙げられる。

【0047】更に、保護層形成液の溶剤やモノマー成分等から可逆性記録材料を保護するために、保護層と可逆性記録材料との間にポリアミド等の中間層を設けることができる。中間層の厚さは用途により異なるが1~20 μm くらいが好ましい。これ以下になると、保護効果が下がり、これ以上となると熱感度が低下する。

【0048】なお、記録層中の有機低分子物質と樹脂母材との割合は、重量比で2:1~1:16程度が好ましく、1:1~1:3が更に好ましい。樹脂母材の比率が

これ以下になると、有機低分子物質を樹脂母材中に保持した膜に形成することが困難となり、またこれ以上になると、有機低分子物質の量が少ないため、不透明化が困難となる。

【0049】記録層には以上の成分の他に、透明画像の形成を容易にするために、界面活性剤、高沸点溶剤等の添加物を添加することができる。これらの添加物の具体例は次の通りである。

【0050】高沸点溶剤の例としては、リン酸トリブチル、リン酸トリ-2-エチルヘキシル、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、オレイン酸ブチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジオクチルデシル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ブチルベンジル、アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジ-n-ヘキシル、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、アゼライン酸ジ-2-エチルヘキシル、セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシル、ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジ-2-エチルブチラート、アセチルリシノール酸メチル、アセチルリシノール酸ブチル、ブチルフタルルブチルグリコレート、アセチルクエン酸トリブチルが挙げられる。

【0051】界面活性剤、その他の添加物の例としては、多価アルコール高級脂肪酸エステル；多価アルコール高級アルキルエーテル；多価アルコール高級脂肪酸エステル、高級アルコール、高級アルキルフェノール、高級脂肪酸高級アルキルアミン、高級脂肪酸アミド、油脂又はポリプロピレングリコールの低級オレフィンオキサイド付加物；アセチレングリコール；高級アルキルベンゼンスルホン酸のNa、Ca、Ba又はMg塩；高級脂肪酸、芳香族カルボン酸、高級脂肪酸スルホン酸、芳香族スルホン酸、硫黄モノエステル又はリン酸モノ-又はジ-エステルのCa、Ba又はMg塩；低度硫酸化油；ポリ長鎖アルキルアクリレート；アクリル系オルゴマー；ポリ長鎖アルキルメタクリレート；長鎖アルキルメタクリレートへアミン含有モノマー共重合体；スチレン～無水マレイン酸共重合体；オレフィン～無水マレイン酸共重合体が挙げられる。

* 40

低分子化合物 1

低分子化合物 2

塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体
(ユニオンカーバイド：VYHH)

テトラヒドロフラン

トルエン

この液をワイヤーバーで支持体フィルム上に塗布し、加熱乾燥して厚さ約8 μ mの記録層を形成した。

【0057】この記録層上に、ウレタンアクリレート系紫外線硬化樹脂（大日本インキ化学：ユニディックC7

*【0052】このようにして作製された本発明の可逆性感熱記録媒体は、基本的に図2に示すような透明性の変化を示す。はじめ白濁状態（不透明）にある記録媒体は加熱していくと温度T₁で透明になり、さらに昇温すると温度T₂で透過率が再び低下し、中間の透明度になる。透明になるT₁からT₂までの範囲（透明化温度域）に加熱し、そこから降温すれば室温で安定な透明状態が形成できる。また、これより高い温度（白濁温度域）から降温するとはじめと同じ白濁状態に戻る。この白濁状態も室温で安定に保持される。

【0053】本発明の記録媒体を用いて画像の形成および消去を行うためには、上記の透明化温度域および白濁温度域に、適当な熱源を用いて画像状または全体に加熱すればよい。画像状に加熱するには、一般的によく利用されているサーマルヘッドを使用することが好ましい。また、全体に加熱して画像を消去するときには、熱板やローラーなどを用いればよい。もちろん、サーマルヘッドだけを用いて記録と消去の両方を行うこともできる。このとき透明化温度域が狭いと、記録層全体をその温度に均一に加熱することが困難になり、十分な透明状態が得られないことが多い。しかし、本発明の記録媒体では一般式（I）、（II）、（III）および（IV）で表される低分子化合物と他の融点の異なる有機低分子化合物を混合すること、さらに好ましくは本発明の低分子化合物同士を混合することによって、目的とする用途に合った広い透明化温度域が得られる。そのためサーマルヘッドによっても十分な透明状態が形成できる。したがって、本発明の記録媒体はサーマルヘッドだけで記録と消去を繰り返すオーバーライトにとくに適している。

30 【0054】

【発明の実施の形態】以下に実施例及び比較例を示す。実施例中の部および%はいずれも重量基準である。

【0055】実施例1～12および比較例1～2

厚さ100 μ mのポリエステルフィルム上に厚さ約40nmのアルミ蒸着層をもつフィルムを支持体として用いた。有機低分子化合物として表1に示す低分子化合物1および低分子化合物2をそれぞれ表中に示した部数を用い、下記の組成の記録層塗布液を調製した。

【0056】

30部

150部

15部

（157）の酢酸ブチル溶液10部とイソプロピルアルコール10部よりなる保護層塗布液をワイヤーバーで塗布し、加熱乾燥したのち、80W/cmの紫外線ランプで硬化させ、厚さ約2 μ mの保護層を形成した。

【0058】

【表1】

表 1

| No. | 低分子化合物 1 (部) | 低分子化合物 2 (部) |
|-------|--|-----------------|
| 実施例 1 | $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ (10) | — |
| 実施例 2 | $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}-(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ (10) | — |
| 実施例 3 | $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ (10) | — |
| 実施例 4 | $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ (10) | — |
| 実施例 5 | $\text{CH}_3-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ (10) | — |
| 実施例 6 | $\text{CH}_3-\text{N}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_2-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ (10) | — |

【0059】

30 【表2】

表 1 (つづき)

| No. | 低分子化合物 1 (部) | 低分子化合物 2 (部) |
|--------|---|---|
| 実施例 7 | $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ (3) | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$ (7) |
| 実施例 8 | $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}-(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ (5) | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$ (5) |
| 実施例 9 | $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ (3) | $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ (7) |
| 実施例 10 | $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ (3) | CH_3 N CH_3 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ (7) |
| 実施例 11 | $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ (5) | CH_3 N CH_3 $-(\text{CH}_2)_2-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ (5) |
| 比較例 1 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$ (10) | — |
| 比較例 2 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$ (10) | $\text{HOCO}-(\text{CH}_2)_{18}-\text{COOH}$ (5) |

【0060】このようにして作製した白濁状態にある本発明と比較用の可逆性感熱記録媒体のそれぞれに対し、熱ブロックを1秒間おしあて、その部分の反射濃度をマクベス濃度計RD914を用いて測定した。温度は2℃きざみで昇温し、透明化温度域を求めた。この透明化温

30 度域と透明時の最大反射濃度および白濁時の最小反射濃度を表2に示した。

【0061】

【表3】

表 2

| No. | 透明化温度域 (℃) | 最大反射濃度 | 最小反射濃度 |
|--------|---------------|--------|--------|
| 実施例 1 | 136~150 | 1.40 | 0.43 |
| 実施例 2 | 135~145 | 1.34 | 0.35 |
| 実施例 3 | 108~114 | 1.35 | 0.38 |
| 実施例 4 | 88~95 | 1.39 | 0.31 |
| 実施例 5 | 110~116 | 1.45 | 0.40 |
| 実施例 6 | 88~93 | 1.33 | 0.43 |
| 実施例 7 | 88~113 | 1.30 | 0.32 |
| 実施例 8 | 86~119 | 1.38 | 0.45 |
| 実施例 9 | 84~122 | 1.48 | 0.39 |
| 実施例 10 | 94~121 | 1.55 | 0.45 |
| 実施例 11 | 85~130 | 1.48 | 0.49 |
| 比較例 1 | 86.5~87 | 0.89 | 0.30 |
| 比較例 2 | 96~121 | 1.28 | 0.44 |

【0062】表2の結果から、本発明の記録媒体は、コントラストが高く、また透明化温度範囲が広いことがわかる。とくに透明化温度範囲の下限が室温より十分高く、かつ範囲が広いので、画像安定性と高速消去性が両立できることがわかる。

【0063】

【発明の効果】本発明によれば、高いコントラストと広い透明化温度域をもち、高速な記録消去に対応できる可

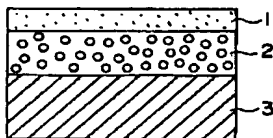
逆性感熱記録媒体が得られる。さらに本発明によれば、画像の安定性も高く実用性の高い可逆性感熱記録媒体が得られる。

【図面の簡単な説明】

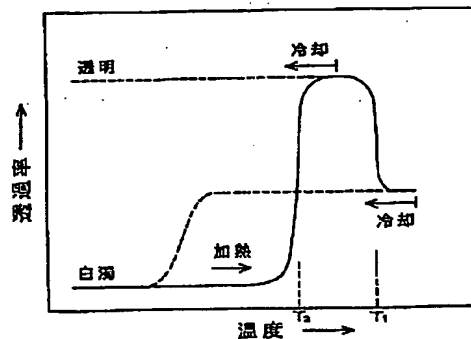
【図1】本発明の可逆性感熱記録媒体の断面を模式的に表した図である。

【図2】本発明の可逆性感熱記録媒体の記録層の温度に対する透過率の変化を模式的に示した図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 古屋 浩美
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式
会社リコー内

(72)発明者 鳥居 昌史
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式
会社リコー内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-016409
(43)Date of publication of application : 20.01.1998

(51)Int.Cl.

B41M 5/36

(21)Application number : 08-169813
(22)Date of filing : 28.06.1996

(71)Applicant : RICOH CO LTD
(72)Inventor : TSUTSUI KYOJI
SHIMADA MASARU
MARUYAMA KATSUJI
FURUYA HIROMI
TORII MASASHI

(54) REVERSIBLE HEAT-SENSITIVE RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the wide temperature range of transparency in which the high speed erasion can be performed and improve image stability by containing a compound represented by the specified formula in a reversible heat-sensitive medium composed of a high-molecular matrix and an organic low-molecular compound dispersed in the matrix as main components.

SOLUTION: In a reversible heat-sensitive recording medium composed of a high molecular matrix and an organic low-molecular compound dispersed in the matrix as main components and varying reversibly between the transparent state and the opaque state by the heating temperature, a compound represented by the formula is contained, or a compound represented by any of formulas II-IV can be contained instead. In the formula I, A represents an aromatic ring and R represents aliphatic hydrocarbon of 10C or more. In the formulas II and III, A represents an aromatic ring having a substituent, R represents aliphatic hydrocarbon of 10C or more, and in the formula IV, B represents bivalent aliphatic hydrocarbon of 1-12C, R1 and R2 represent aliphatic hydrocarbon of 1-12C and R3 represents aliphatic hydrocarbon of 10C or more.



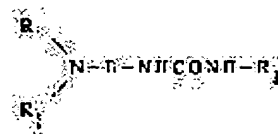
I



II



III



IV

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.10.2001
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the thermal recording medium from which light-transmission nature and light-scattering nature change with control of the heat impressed in detail in reversibility about the reversibility thermal recording medium which can repeat a visible image, and can be displayed and eliminated.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, an organic low-molecular-weight-compound crystal grain child's dissolution / solidification behavior distributed in the macromolecule matrix is used, and the reversibility record medium using light-transmission nature and light-scattering nature changing with heating conditions is known. By controlling the grade of melting of the organic compound crystal grain child by temporary heat impression, this reversibility record medium can form a transparent state and an opaque state. By being heated in the rarefaction temperature region generally determined by an organic low-molecular-weight-compound crystal grain child's melting point, and crystallization temperature and the glass transition temperature of a macromolecule matrix, the rarefaction is carried out and it opacifies by being heated in the temperature region beyond it. An opaque state is in the state where light was scattered about, and an appearance top is in the state which became cloudy here. Formation and elimination of a picture are attained by heating repeatedly in these two temperature regions.

[0003] Very various record media can be formed with the macromolecule of a matrix, and the combination of a low molecular weight compound as shown in such a reversibility thermal recording medium at JP,54-119377,A and JP,55-154198,A. For example, alcohol aliphatic and aromatic as a low molecular weight compound, a carboxylic acid, ester, an amine, amides and these halogenides, a sulfide, etc. are proposed, and general macromolecules, such as polyester, a polyamide, a polyacrylic acid, polystyrene, silicone resin, a polyvinyl chloride, a vinyl-chloride-vinyl-acetate-copolymer polyvinylidene chloride, and the poly bitter taste RIRURO nitril, are proposed as a matrix macromolecule.

[0004] However, these conventional record media had the problem that a rarefaction temperature region was very narrow, the temperature control at the time of the rarefaction was difficult, and practically required transparency was not acquired. Although the method of expanding a rarefaction temperature region by mixing and using two or more sorts of low molecular weight compounds from which the melting point differs was proposed in order to solve this problem, for still high-speed record elimination, it cannot be said that it is enough.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It is the technical problem of this invention to solve the trouble of control of a rarefaction temperature region which the conventional record medium has, to have the latus rarefaction temperature requirement to which high-speed record elimination is attained especially, and to offer a reversibility thermal recording object with high picture stability.

[0006]

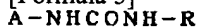
[Means for Solving the Problem] By using the specific compound which has the powerful meeting nature machine of hydrogen bond nature in the molecular structure as an organic low molecular weight compound which distributes between a transparent state and opaque states in a macromolecule matrix in the reversibility thermal recording medium which changes in reversible with heating temperature, control of rarefaction temperature found out the bird clapper easily, and this invention persons resulted in this invention, as a result of inquiring wholeheartedly.

[0007] That is, this invention is the following (1) - (6).

[0008] (1) The reversibility thermal recording medium which makes a principal component a macromolecule matrix and the organic low molecular weight compound distributed by it, and is characterized by containing the compound shown by the following general formula (I) as an organic low molecular weight compound in the reversibility thermal recording medium which changes between a transparent state and opaque states with heating temperature in reversible.

[0009]

[Formula 5]



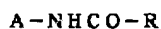
(1)

[0010] (A expresses among a formula the ring which may be replaced and R expresses a ten or more-carbon number aliphatic hydrocarbon machine.)

(2) The reversibility thermal recording medium which makes a principal component a macromolecule matrix and the organic low molecular weight compound distributed by it, and is characterized by containing the compound shown by the following general formula (II) as an organic low molecular weight compound in the reversibility thermal recording medium which changes between a transparent state and opaque states with heating temperature in reversible.

[0011]

[Formula 6]



(II)

[0012] (A expresses among a formula the ring which has a substituent, and R expresses a ten or more-carbon number aliphatic hydrocarbon machine.)

(3) The reversibility thermal recording medium which makes a principal component a macromolecule matrix and the organic low molecular weight compound distributed by it, and is characterized by containing the compound shown by the following general formula (III) as an organic low molecular weight compound in the reversibility thermal recording medium which changes between a transparent state and opaque states with heating temperature in reversible.

[0013]

[Formula 7]



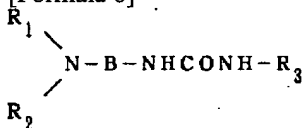
(III)

[0014] (A expresses among a formula the ring which may be replaced and R expresses a ten or more-carbon number aliphatic hydrocarbon machine.)

(4) The reversibility thermal recording medium which makes a principal component a macromolecule matrix and the organic low molecular weight compound distributed by it, and is characterized by containing the compound shown by the following general formula (IV) as an organic low molecular weight compound in the reversibility thermal recording medium which changes between a transparent state and opaque states with heating temperature in reversible.

[0015]

[Formula 8]



(IV)

[0016] (B may express the divalent aliphatic hydrocarbon machine of carbon numbers 1-12 among a formula, R1 and R2 may express the aliphatic hydrocarbon machine of carbon numbers 1-12, and R1 and R2 may form the ring jointly.) R3 expresses a ten or more-carbon number aliphatic hydrocarbon machine.

(5) The reversibility thermal recording medium which makes a principal component a macromolecule matrix and the organic low molecular weight compound distributed by it, and is characterized by containing the compound expressed with a general formula (I), (II), and (III) (IV) as an organic low molecular weight compound, respectively, and the organic low molecular weight compound from which this and the melting point differ in the reversibility thermal recording medium which changes between a transparent state and opaque states with heating temperature in reversible.

[0017] (6) The reversibility thermal recording medium which makes a principal component a macromolecule matrix and the organic low molecular weight compound distributed by it, and is characterized by mixing and using two or more sorts of things from which the melting point differs among the compounds expressed with the above-mentioned general formula (I), (II), and (III) (IV) as an organic low molecular weight compound in the reversibility thermal recording medium which changes between a transparent state and opaque states with heating temperature in reversible.

[0018] In order to give a latus rarefaction temperature region in a thermal recording medium, it is necessary to mix and use the low molecular weight compound of comparatively the low melting point, and the low molecular weight compound of a high-melting point. Although a long chain fatty acid and its ester are generally used for the low molecular weight compound of the low melting point, since, as for these, the melting point changes with long-chain, selection of the material of the required melting point is comparatively easy. On the other hand, although a dibasic acid is generally used for the low molecular weight compound of a high-melting point in many cases, this has the narrow width of face of selection of the melting point. In order to enable it to control easily rarefaction temperature doubled with the use of a record medium, it is necessary to expand the width of face of the compound of the high-melting point which can be used. Moreover, in order to form into a matrix the crystal grain child whom two kinds of low molecular weight compounds mixed, it is thought desirable that the latus compound of width of face is obtained from the low melting point to a high-melting point by the molecule of the same kind. this invention is completed by examining various material from such a viewpoint.

[0019] Drawing 1 shows typically the cross section of the reversibility thermal recording medium of this invention. A record layer has the structure where the particle of an organic low molecular weight compound was distributed, in a macromolecule matrix. As a macromolecule of a matrix, it is transparent and the strong good resin of film production nature is used mechanically. As an example, acrylic resin, such as vinyl chloride copolymers, such as a polyvinyl chloride, a vinyl chloride vinyl acetate copolymer, a vinyl chloride-vinyl acetate-maleic-acid copolymer, a vinyl chloride-vinyl acetate-vinyl alcohol copolymer, and a vinyl chloride acrylic-ester copolymer, a vinylidene chloride, polyester, a polyamide, polystyrene, a polyacrylate, and a polymethacrylate, silicone resin, etc. are raised, for example. these are independent -- or it is used by two or more sorts, mixing

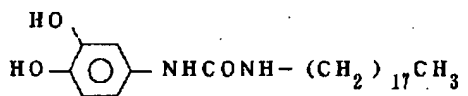
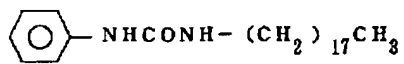
[0020] The compound expressed with the above-mentioned general formula (I), (II), and (III) (IV) in this invention as an organic low molecular weight compound distributed in these macromolecule matrices is used.

[0021] As a substituent of a general formula (I), (II), and (III) A that can be set, an alkyl group, an alkoxy group, a hydroxyl group, a carboxy group, a carboxymethylene machine, a halogen atom, etc. are mentioned, for example.

[0022] As an example of a compound expressed with a general formula (I), the following compounds are raised, for example.

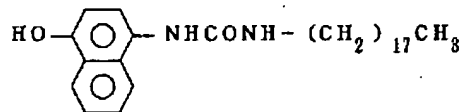
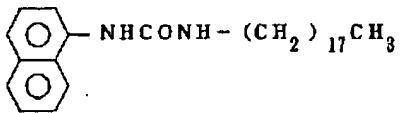
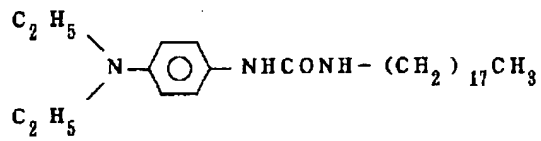
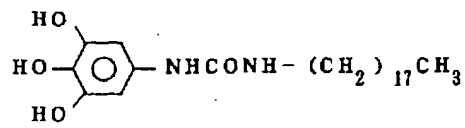
[0023]

[Formula 9]



[0024]

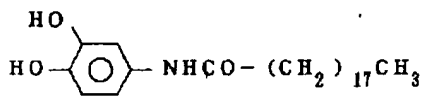
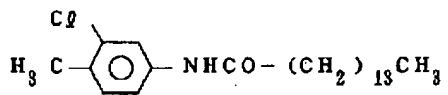
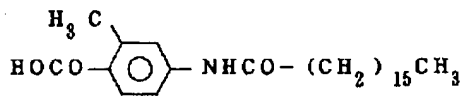
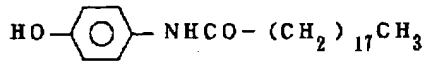
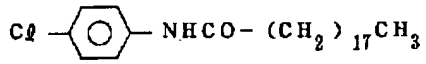
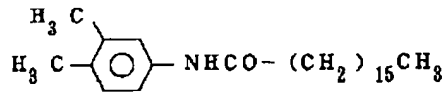
[Formula 10]



[0025] As an example of a compound expressed with a general formula (II), the following compounds are raised, for example.

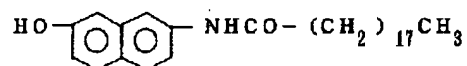
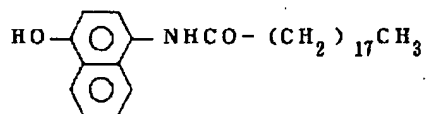
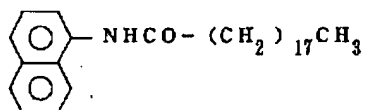
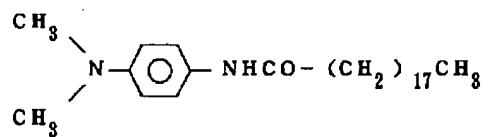
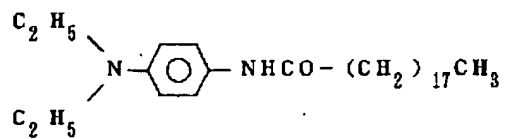
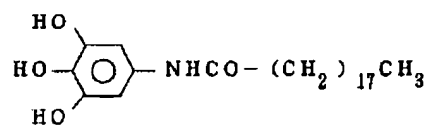
[0026]

[Formula 11]



[0027]

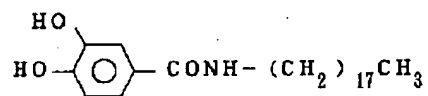
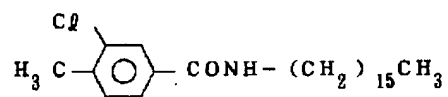
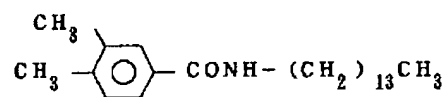
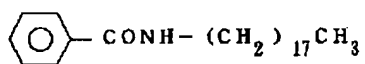
[Formula 12]



[0028] As an example of a compound expressed with a general formula (III), the following compounds are raised, for example.

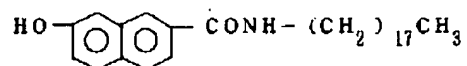
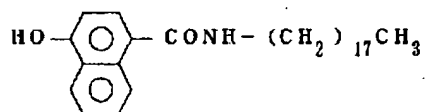
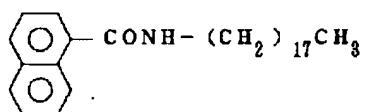
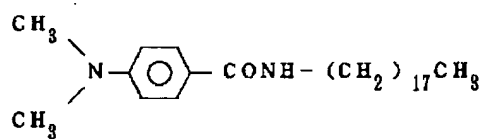
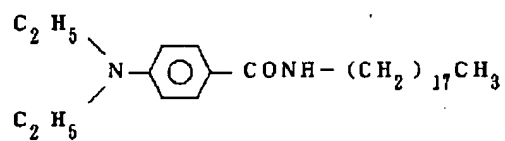
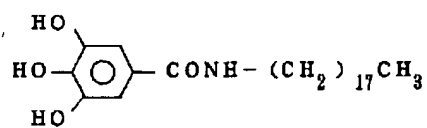
[0029]

[Formula 13]



[0030]

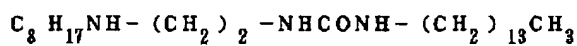
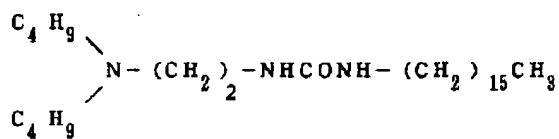
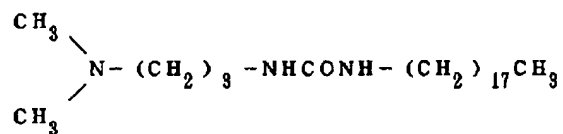
[Formula 14]



[0031] As an example of a compound expressed with a general formula (IV), the following compounds are raised, for example.

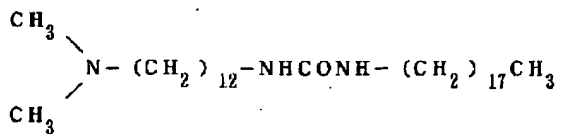
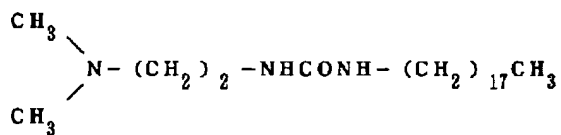
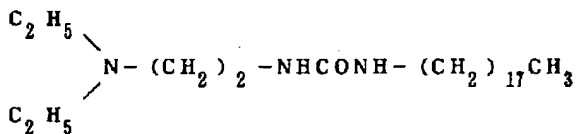
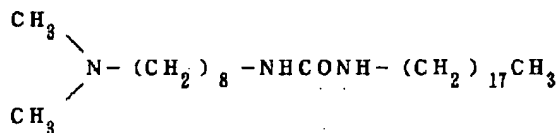
[0032]

[Formula 15]



[0033]

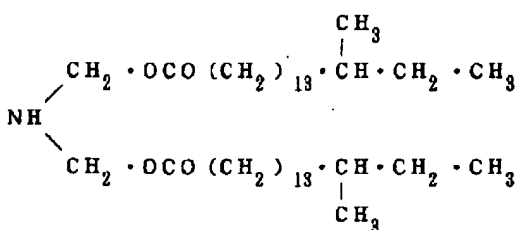
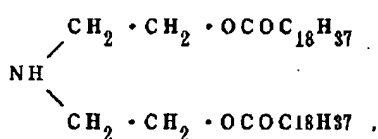
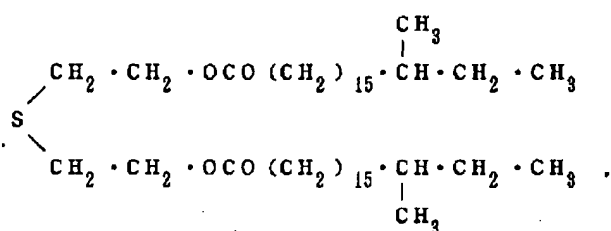
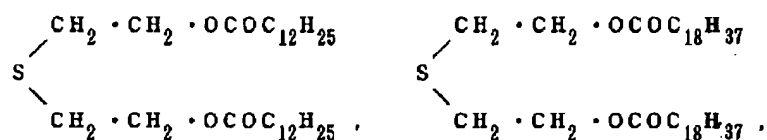
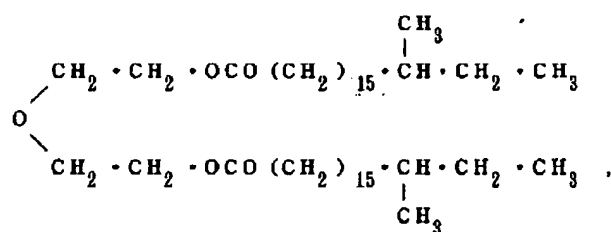
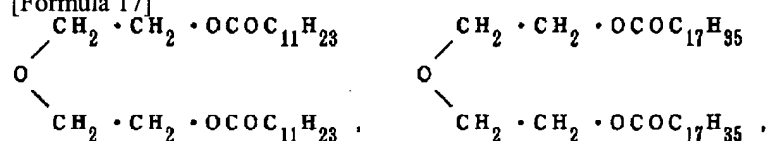
[Formula 16]



[0034] In order to expand a rarefaction temperature requirement in the record medium of this invention, it is desirable to use other organic low molecular weight compounds from which the melting point differs with the compound expressed with the above-mentioned general formula (I), (II), and (III) (IV). Generally as such a compound, an about 50-150-degree C thing is used preferably [30-200 degrees C of melting points]. As such organic low-molecular matter ** alkanol; Alkane diol; Halogen alkanol or halogen alkane diol; -- alkylamine; -- alkane; -- alkene; -- alkyne; -- halogen alkane; -- halogen alkene; -- halogen alkyne; -- TOKURO alkane; -- cycloalkene; -- cycloalkyne; -- saturation, unsaturation monochrome, dicarboxylic acids, or these ester -- An amide or an ammonium salt; Saturation, unsaturation halogen fatty acids, or these ester, An amide or an ammonium salt; Allyl-compound carboxylic acids or those ester, An amide or an ammonium salt; the carboxylate of halogen allyl-compound carboxylic acids or those ester, an amide, ammonium-salt; thioalcohol; thiocarboxylic acids or those ester, an amine, or an ammonium-salt; thioalcohol etc. is mentioned. These are independent, or they are used by two or more sorts, mixing, the carbon number of these compounds -- 10-60 -- desirable -- 10-38 -- especially 10-30 are desirable It may be saturated by the amount of in ester] alcoholic base, and it does not need to be saturated, and halogenation may be carried out. Anyway, as for the organic low-molecular matter, it is desirable that it is the compound which contains at least one sort of oxygen, nitrogen, sulfur, and a halogen, for example, -OH, -COOH, -CONH, -COOR, -NH, -NH₂, -S-, -S-S-, -O-, a halogen, etc. in a molecule.

[0035] As these compounds, specifically Furthermore, a lauric acid, dodecanoic acid, a myristic acid, A pentadecane acid, a palmitic acid, stearin acid, behenic acid, a nonadecane acid, An ARAGIN acid, a heneicosane acid, a tricosane acid, a lignoceric acid, a pentacosane acid, Higher fatty acids, such as a cerotic acid, a heptacosane acid, a montanoic acid, a melissic acid, and oleic acid; A methyl stearate, Stearin acid tetradecyl, stearin acid octadecyl, lauric-acid octadecyl, Palmitic-acid tetradecyl, Ester [of higher fatty acids, such as a behenic acid dodecyl,]; C₁₆H₃₃-O-C₁₆H₃₃, C₁₆H₃₃-S-C₁₆H₃₃, C₁₈H₃₇-S-C₁₈H₃₇, C₁₂H₂₅-S-C₁₂H₁₅, C₁₉H₃₉-S-C₁₉H₃₉, C₁₂H₂₅-S-S-C₁₂H₂₅, [0036]

[Formula 17]



[0037] There is the ether or a thioether of ** etc. Especially, in this invention, a 16 or more carbon numbers [, such as a higher fatty acid especially a palmitic acid, a pentadecane acid, a nonadecane acid, arachin acid, a HEIKOSAN acid, a tricosane acid,

stearin acid, behenic acid, and a lignoceric acid,] higher fatty acid is desirable, and the higher fatty acid of carbon numbers 16-24 is still more desirable.

[0038] Moreover, a semicarbazone, alpha-phosphono fatty acid, etc. which are guided as other low molecular weight compounds from an aliphatic saturation dicarboxylic acid, the ketone which has a high-class alkyl group, and this ketone are mentioned, and although the following are desirable, it is not limited to these. these -- a kind -- or two or more sorts are chosen and it is used

[0039] The example of the organic low-molecular matter of 100 degrees C or more of these melting points is shown below. As an aliphatic dicarboxylic acid, for example, an example of about 100-135 degrees C of melting points, a succinic acid, a glutaric acid, an adipic acid, a pimelic acid, a suberic acid, an azelaic acid, a sebacic acid, undecane diacid, dodecane diacid, tetradecane diacid, pentadecane diacid, hexadecane diacid, heptadecane diacid, an OKUTA decanedioic acid, nonadecane diacid, eicosane diacid, heneicosane diacid, docosane diacid, etc. are mentioned, for example.

[0040] A ketone can also contain the ring or the prime ring-ed which has no replacing or a substituent as an indispensable composition machine, including a ketone group and a high-class alkyl group. 16 or more pieces are desirable still more desirable, and the number of total carbons of the aforementioned ketone is 21 or more pieces. Moreover, the semicarbazone used for this invention is guided from the above-mentioned ketone. As the ketone used in this invention, and a semicarbazone Non [for example, / 2-hexa deca non, / 9-heptadeca non / 3-OKUTA deca] 2-nonadeca non, 7-eye KOSANON, 2-HENEIKOSANON, 11-HENEIKOSANON, 12-TORIKOSANON, 9-pen octopus SANON, and 9-hexacosa non, 14-HEPUTAKOSANON, Non 10-nonacosane and 16-HENTO rear contour non, / 18-PENTA thoria contour] 22-TORITE truck contour non, decanophenone, tridecanophenone, Tetradecanophenone, hexadecanophenone, OKUTA decanophenone, A DOKOSANO phenon, DOKOSANO naphthophenone, a 2-PENTA deca non semicarbazone, A 2-OKUTA deca non semicarbazone, a 3-AIKOSA non semicarbazone, A 2-HENEIKOSA non semicarbazone, a 9-pen TAKOSA non semicarbazone, a 10-nonacosa non semicarbazone, a decanophenone semicarbazone, an OKUTA decanophenone semicarbazone, a DOKOSANO naphthophenone semicarbazone, etc. are mentioned.

[0041] alpha-phosphono fatty acids are J.Ak.Oil(s), such as for example, E.V.Kaurer,. Chekist's According to Soc and the method of 41,205 (1964), a fatty acid is brominated by the Hell-Volhard-Zelinskin reaction, and it considers as alpha-bromination acidulous-smell ghost, and subsequently ethanol can be added, alpha-BUROMO fatty acid ester can be obtained, a pyrogenetic reaction can be further carried out to triethyl phosphite, and it can consider as alpha-phosphono fatty acid ester, and can obtain by performing hydrolysis by the concentrated hydrochloric acid and *****ing a As an example of the phosphono fatty acid used by this invention, alpha-phosphono pelargonic acid, alpha-phosphono caprylic acid, alpha-phosphono lauryl acid, alpha-phosphono millimeter still acid, alpha-phosphono palmitic acid, alpha-phosphono stearin acid, etc. are raised. In addition, it has two mp(s) (melting point) except alpha-phosphono pelargonic acid.

[0042] In order to obtain the record medium which mixes the low molecular weight compound from which the melting point differs, expands and controls rarefaction temperature, and has a required property, it is still more desirable to use the compound with which the melting points differ with structure of the same kind in a molecule. By this, a rarefaction temperature requirement spreads between the melting points of about two compounds, and the operation by mixture appears still more effectively. The compound expressed with a general formula (I), (II), and (III) (IV) has the strong basis of meeting nature, such as -NHCONH-, -NHCO-, and -CONH-, in a molecule, and mixture of these molecules shows a desirable effect especially to control of a rarefaction temperature requirement.

[0043] When mixing two kinds of low molecular weight compounds in this invention, as for the mixing ratio, 95:5 to 5:95 is desirable by the weight, 90:10 to 10:90 is still more desirable, and 80:20 to especially 20:80 is desirable. When it is this range, the effect of expansion of the rarefaction temperature requirement by mixture shows up most strongly.

[0044] In order to create the reversibility thermal recording medium of this invention For example, the low molecular weight compound expressed with (1) matrix macromolecule, a general formula (I), (II), and (III) (IV), And the solution which dissolved other organic low molecular weight compounds in the suitable organic solvent if needed, Or the liquid which distributed the organic low molecular weight compound same in the solution of (2) matrix macromolecule as the above in the shape of a particle is applied to directions leaving of a high polymer film, a glass plate, a metal plate, etc., it dries, and a record layer is formed.

Anyway, what is necessary is just to take the structure which distributed the particle in which a record layer mixes and contains this invention and other organic low molecular weight compounds in the macromolecule matrix. The organic solvent used here has a tetrahydrofuran, a methyl ethyl ketone, a methyl isobutyl ketone, chloroform, ethanol, toluene, etc.

[0045] The thickness of a record layer has desirable 1-30 micrometers, and its 2-20 micrometers are still more desirable. If a record layer is too thick, it will become difficult for the distribution of the heat within a layer to occur and to carry out the rarefaction uniformly. Moreover, if a record layer is too thin, the degree of nebula will fall and contrast will become low. Furthermore, if the amount of the organic low-molecular matter in a record layer is made to increase, the degree of nebula can be increased.

[0046] Moreover, in order to prevent a front face's deforming by the heat and pressure of a heating means by the writing-in methods, such as a thermal head, and the transparency of the area pellucida falling on the record layer of this invention, you may prepare a protective layer. As a material of the protective layer (0.1-10 micrometers in thickness) which carries out a laminating, silicone system rubber, silicone resin (JP,63-221087,A), a polysiloxane graft polymer (JP,63-317385,A) and ultraviolet-rays hardening resin, or electron ray hardening resin (JP,2-566,A) is mentioned on a record layer.

[0047] Furthermore, in order to protect reversibility record material from a solvent, a monomer component, etc. of protective-layer formation liquid, interlayers, such as a polyamide, can be prepared between a protective layer and reversibility record material. Although an interlayer's thickness changes with uses, its about 1-20 micrometers are desirable. If it becomes less than [this], a protective effect will fall, and if it becomes more than this, heat sensitivity will fall.

[0048] In addition, as for the rate of the organic low-molecular matter in a record layer, and a resin base material, about 2:1-1:16 is desirable at a weight ratio, and 1:1-1:3 are still more desirable. If it becomes difficult to form the organic low-molecular matter in the film held in the resin base material if the ratio of a resin base material becomes less than [this] and it becomes more than this, since there are few amounts of the organic low-molecular matter, the opacification will become difficult.

[0049] In order to make easy formation of a transparent picture other than the above component at a record layer, additives, such as a surfactant and a high boiler, can be added. The example of these additives is as follows.

[0050] As an example of a high boiler, tributyl phosphate, phosphoric-acid tree 2-ethylhexyl, A triphenyl phosphate, tricresyl phosphate, a butyl oleate, a dimethyl phthalate, A diethyl phthalate, dibutyl phthalate, diheptyl phthalate, a phthalic-acid G n-octyl, Phthalic-acid G 2-ethylhexyl, a phthalic acid diisononyl ester, a dioctyl-phthalate desyl, A diisodecyl phthalate, a phthalic acid benzyl butyl ester, an adipic-acid dibutyl, An adipic-acid G n-hexyl, adipic-acid G 2-ethylhexyl, Azelaic-acid G 2-ethyl HEKUSHIRU, a dibutyl sebacate, sebacic-acid G 2-ethylhexyl, Diethylene glycol dibenzoate, triethylene glycol di-2-ethylbutyrate, methyl acetyl ricinolate, acetyl ricinoleic-acid butyl, a butyl phthalyl butyl glycolate, and an acetyl tributyl citrate are mentioned.

[0051] As an example of a surfactant and other additives, polyhydric-alcohol higher-fatty-acid ester; polyhydric-alcohol high-class alkyl ether; polyhydric-alcohol higher-fatty-acid ester, A higher-alcohol, high-class alkylphenol, and higher-fatty-acid high-class alkylamine, A higher-fatty-acid amide, fats and oils, or the low-grade olefin oxide addition product; acetylene glycol of a polypropylene glycol; Na of a high-class alkylbenzene sulfonic acid, calcium, Ba, or Mg salt; A higher-fatty-acid, aromatic carboxylic-acid, and higher-fatty-acid sulfonic acid, An aromatic sulfonic-acid and sulfur monoester, phosphoric-acid Monod, or calcium of G ester, Ba Or Mg salt; low degree sulfated oil; -- poly long-chain alkyl acrylate; -- acrylic ORUGOMA; -- poly long-chain alkyl methacrylate; -- long-chain alkyl methacrylate - amine content monomer copolymer; -- styrene - maleic-anhydride copolymer; -- an olefin - maleic-anhydride copolymer is mentioned

[0052] Thus, the reversibility thermal recording medium of the produced this invention shows change of transparency as fundamentally shown in drawing 2. If the record medium which is in a nebula state (opaque) at first is heated, it will become transparent at temperature T1, and if a temperature up is carried out further, permeability will fall again at temperature T2, and it will become middle transparency. It heats in the ranges (transparent-ized temperature region) from T1 to T2 which become transparent, and if the temperature is lowered from there, a stable transparent state can be formed at a room temperature. Moreover, if the temperature is lowered from temperature (nebula temperature region) higher than this, it will return to the same nebula state as the start. This nebula state is also stably held at a room temperature.

[0053] What is necessary is just to heat at the shape of a picture, and the whole using a suitable heat source in an above-mentioned transparent-ized temperature region and an above-mentioned nebula temperature region, in order to perform formation and elimination of a picture using the record medium of this invention. In order to heat in the shape of a picture, it is desirable to use the thermal head generally used well. Moreover, what is necessary is just to use a hot platen, a roller, etc., when heating to the whole and eliminating a picture. Of course, both record and elimination can also be performed only using a thermal head. If a transparent-ized temperature region is narrow at this time, it will become difficult to heat the whole record layer uniformly to the temperature, and sufficient transparent state will not be acquired in many cases. However, the large transparent-ized temperature region suitable for the target use is obtained mixing the organic low molecular weight compound from which the low molecular weight compound expressed with the record medium of this invention by the general formula (I), (II), and (III) (IV) and other melting points differ, and by mixing the low molecular weight compounds of this invention still more preferably. Therefore, sufficient transparent state can be formed also by the thermal head. Therefore, the record medium of this invention fits especially the over-writing that repeats record and elimination only by the thermal head.

[0054]

[Embodiments of the Invention] An example and the example of comparison are shown below. Each of sections in an example and %s is weight criteria.

[0055] The film which has an aluminum vacuum evaporation layer with a thickness of about 40nm on polyester film with examples 1-12 and an example [of comparison / 1] - a 2 thickness of 100 micrometers was used as a base material. ** for number of copies and the record layer application liquid of the following composition which showed the low molecular weight compound 1 and the point low molecular weight compound 2 which are shown in Table 1 as an organic low molecular weight compound all over the table, respectively were prepared.

[0056]

Low molecular weight compound 1 Low molecular weight compound 2 Vinyl chloride vinyl acetate copolymer The 30 sections (Union Carbide : VYHH)

Tetrahydrofuran The 150 sections Toluene With the wire bar, the liquid of 15 **** was applied on the base material film, carried out stoving, and the record layer with a thickness of about 8 micrometers was formed.

[0057] On this record layer, after applying and carrying out stoving of the protective-layer application liquid which consists of the butyl-acetate solution 10 section of urethane acrylate system ultraviolet-rays hardening resin (Dainippon Ink chemistry : uni-DIKKU C7 -157), and the isopropyl alcohol 10 section with a wire bar, it was made to harden by the ultraviolet ray lamp of 80 W/cm, and the protective layer with a thickness of about 2 micrometers was formed.

[0058]

[Table 1]

表 1

| No. | 低分子化合物 1 (部) | 低分子化合物 2 (部) |
|-------|--|-----------------|
| 実施例 1 | $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ (10) | — |
| 実施例 2 | $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}-(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ (10) | — |
| 実施例 3 | $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ (10) | — |
| 実施例 4 | $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ (10) | — |
| 実施例 5 | $\text{CH}_3-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ (10) | — |
| 実施例 6 | $\text{CH}_3-\text{N}(\text{CH}_3)_2-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ (10) | — |

[0059]

[Table 2]

表 1 (つづき)

| No. | 低分子化合物 1 (部) | 低分子化合物 2 (部) |
|--------|---|--|
| 実施例 7 | $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ (3) | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$ (7) |
| 実施例 8 | $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}-(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ (5) | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$ (5) |
| 実施例 9 | $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ (3) | $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ (7) |
| 実施例 10 | $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ (3) | CH_3 N CH_3 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ (7) |
| 実施例 11 | $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ (5) | CH_3 N CH_3 $-(\text{CH}_2)_2-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ (5) |
| 比較例 1 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$ (10) | — |
| 比較例 2 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$ (10) | $\text{HOCO}-(\text{CH}_2)_{18}-\text{COOH}$ (5) |

[0060] Thus, to each of the reversibility thermal recording medium this invention in the produced nebula state, and for comparison, the heat block was pushed for 1 second, and was guessed, and the reflection density of the portion was measured using the Macbeth concentration meter RD 914. The temperature up of the temperature was carried out by 2-degree-C unit, and it asked for the transparent-ized temperature region. The maximum reflection density at the time of this transparent-ized temperature region and transperence and the minimum reflection density at the time of nebula were shown in Table 2.

[0061]

[Table 3]

表 2

| No. | 透明化温度域 (℃) | 最大反射濃度 | 最小反射濃度 |
|--------|---------------|--------|--------|
| 実施例 1 | 136~150 | 1.40 | 0.43 |
| 実施例 2 | 135~145 | 1.34 | 0.35 |
| 実施例 3 | 108~114 | 1.35 | 0.38 |
| 実施例 4 | 88~95 | 1.39 | 0.31 |
| 実施例 5 | 110~116 | 1.45 | 0.40 |
| 実施例 6 | 88~93 | 1.33 | 0.43 |
| 実施例 7 | 88~113 | 1.30 | 0.32 |
| 実施例 8 | 86~119 | 1.38 | 0.45 |
| 実施例 9 | 84~122 | 1.48 | 0.39 |
| 実施例 10 | 94~121 | 1.55 | 0.45 |
| 実施例 11 | 85~130 | 1.48 | 0.49 |
| 比較例 1 | 86.5~87 | 0.89 | 0.30 |
| 比較例 2 | 96~121 | 1.28 | 0.44 |

[0062] From the result of Table 2, the record medium of this invention is understood that contrast is high and a transparent-ized temperature requirement is wide. Especially, sufficiently more highly [the minimum of a transparent-ized temperature requirement] than a room temperature, since the range is wide, it turns out that picture stability and high-speed erasability are compatible.

[0063]

[Effect of the Invention] According to this invention, it has high contrast and a large transparent-ized temperature region, and the reversibility thermal recording medium which can respond to high-speed record elimination is obtained. Furthermore, according to this invention, the high reversibility thermal recording medium of practicality also with the high stability of a picture is obtained.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

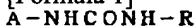
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The reversibility thermal recording medium which makes a principal component a macromolecule matrix and the organic low molecular weight compound distributed by it, and is characterized by containing the compound shown by the following general formula (I) as an organic low molecular weight compound in the reversibility thermal recording medium which changes between a transparent state and opaque states with heating temperature in reversible.

[Formula 1]

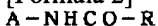


(I)

(A expresses among a formula the ring which may be replaced and R expresses a ten or more-carbon number aliphatic hydrocarbon machine.)

[Claim 2] The reversibility thermal recording medium which makes a principal component a macromolecule matrix and the organic low molecular weight compound distributed by it, and is characterized by containing the compound shown by the following general formula (II) as an organic low molecular weight compound in the reversibility thermal recording medium which changes between a transparent state and opaque states with heating temperature in reversible.

[Formula 2]



(II)

(A expresses among a formula the ring which has a substituent, and R expresses a ten or more-carbon number aliphatic hydrocarbon machine.)

[Claim 3] The reversibility thermal recording medium which makes a principal component a macromolecule matrix and the organic low molecular weight compound distributed by it, and is characterized by containing the compound shown by the following general formula (III) as an organic low molecular weight compound in the reversibility thermal recording medium which changes between a transparent state and opaque states with heating temperature in reversible.

[Formula 3]

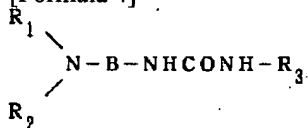


(III)

(A expresses among a formula the ring which may be replaced and R expresses a ten or more-carbon number aliphatic hydrocarbon machine.)

[Claim 4] The reversibility thermal recording medium which makes a principal component a macromolecule matrix and the organic low molecular weight compound distributed by it, and is characterized by containing the compound shown by the following general formula (IV) as an organic low molecular weight compound in the reversibility thermal recording medium which changes between a transparent state and opaque states with heating temperature in reversible.

[Formula 4]



(IV)

(B may express the divalent aliphatic hydrocarbon machine of carbon numbers 1-12 among a formula, R1 and R2 may express the aliphatic hydrocarbon machine of carbon numbers 1-12, and R1 and R2 may form the ring jointly.) R3 expresses a ten or more-carbon number aliphatic hydrocarbon machine.

[Claim 5] The reversibility thermal recording medium which makes a principal component a macromolecule matrix and the organic low molecular weight compound distributed by it, and is characterized by containing the compound expressed with a general formula (I), (II), and (III) (IV) as an organic low molecular weight compound, respectively, and the organic low molecular weight compound from which this and the melting point differ in the reversibility thermal recording medium which changes between a transparent state and opaque states with heating temperature in reversible.

[Claim 6] The reversibility thermal recording medium which makes a principal component a macromolecule matrix and the organic low molecular weight compound distributed by it, and is characterized by mixing and using two or more sorts of things from which the melting point differs among the compounds expressed with the above-mentioned general formula (I), (II), and (III) (IV) as an organic low molecular weight compound in the reversibility thermal recording medium which changes between a transparent state and opaque states with heating temperature in reversible.

[Translation done.]